

Бєдункова О. О., д.б.н., професор; Кузнєцов П. М., здобувач третього рівня вищої освіти (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, o.o.biedunkova@nuwm.edu.ua; p.m.kuznietsov@nuwm.edu.ua)

ЗАСТОСУВАННЯ СТАТИСТИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ВАРІАЦІЙ КОНЦЕНТРАЦІЙ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

Забруднення водних екосистем важкими металами є однією з ключових екологічних проблем, оскільки ці елементи мають токсичний вплив на водні організми та можуть накопичуватися в харчових ланцюгах, негативно впливаючи на здоров'я людини. Метою представлених досліджень був аналіз вмісту важких металів (Mn, Cr, Cu, Cd, Pb та Zn) у воді річки Стир за допомогою багатофакторних статистичних методів для ідентифікації можливих джерел забруднення та визначення мінливості їх концентрацій. Річка Стир зазнає антропогенне навантаження, включаючи ділянку річки в зоні впливу Рівненської атомної електростанції. Дослідження проводили за вмістом важких металів у воді р. Стир протягом 2023 р. Дані про концентрацію важких металів отримували на підставі аналітичного стандартизованого методу оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою. Статистичний аналіз варіацій вмісту важких металів у воді річки Стир виявив коливання концентрацій елементів, зокрема Mn, Zn та Cu, що вказує на вплив зовнішніх чинників і зміну джерел забруднення протягом року. Найбільш стабільними були концентрації Cd, що свідчить про постійне джерело забруднення. Кореляційний аналіз показав середню позитивну кореляцію між Mn, Pb і Zn, а також між Cu, Cd і Cr, що вказує на спільні джерела їх надходження. Аналіз головних компонентів підтвердив ці висновки, виокремивши дві групи металів з подібними характеристиками. Сезонні коливання концентрацій показали, що Mn і Zn були вищими зимою, а Cu – навесні та влітку.

Представлене дослідження важливе для розуміння джерел надходження та поведінки важких металів у водних екосистемах,

що є актуальною проблемою для охорони довкілля та здоров'я населення.

Ключові слова: важкі метали; поверхневі води; оптична емісійна спектроскопія; кореляційний аналіз; аналіз головних компонентів.

Вступ. Високий рівень важких металів (ВМ) у воді може мати серйозні наслідки для місцевих біоценозів та населення, яке використовує воду річки для питних та побутових потреб. Відсутність систематичної інформації про концентрації важких металів у воді р. Стир може ускладнювати розробку ефективних заходів для зниження рівня їх забруднення. У цьому дослідженні використано методи кореляційного аналізу [1] та аналізу головних компонентів (Principal Component Analysis, PCA) [2]. PCA є статистичним методом, який використовується для зниження розмірності даних шляхом перетворення оригінальних змінних у новий набір змінних, які називаються головними компонентами (Principal Component, PCi). Ці компоненти є лінійними комбінаціями вихідних змінних і представляють основні напрями варіації даних. Метод PCA вважає PCi напрямки, які пояснюють найбільшу частину варіації в даних. Перший головний компонент (PC1) є напрямом, що пояснює найбільшу дисперсію даних, другий головний компонент (PC2) – найбільшу дисперсію, що залишилася після врахування першого компонента, і так далі. Важливою особливістю є те, що ці компоненти є ортогональними, тобто вони не корелюють між собою та дозволяє дослідити варіації концентрацій, визначити ступінь зв'язку між концентраціями металів та ідентифікувати можливі джерела їх надходження. Це сприятиме більш точному визначенню основних факторів, що впливають на варіації концентрацій ВМ та розробці ефективних заходів для покращення якості води в річці Стир. Актуальність цього дослідження спрямована на виявлення закономірностей формування концентрацій ВМ у природних водах для розробки ефективних стратегій управління водними ресурсами. Дослідження спрямоване на вирішення актуальних наукових завдань, зокрема встановлення взаємозв'язків між концентраціями важких металів у воді та ідентифікацію джерел забруднення. Практичні завдання дослідження включають визначення основних факторів, що обумовлюють варіації вмісту важких металів у річковій воді.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомі сучасні дослідження присвячено вивченню варіацій вмісту важких металів у водних об'єктах за допомогою статистичних методів. Зокрема, оцінюються рівні забруднення важкими металами [3], аналізуються просторовий розподіл важких металів [4], проводяться визначення джерел забруднення важкими металами [5]. Серед вітчизняних дослідників заслуговує на увагу математичне моделювання переносу забруднень важких металів [6–12]. Незважаючи на наявні дослідження, присвячені забрудненню водних об'єктів важкими металами, залишаються невирішеними кілька ключових аспектів, що потребують детальнішого вивчення. Відсутність комплексного аналізу сезонних коливань концентрацій важких металів може створювати прогалину в розумінні динаміки їх розподілу протягом року. Також, недостатньо вивчено вплив різних джерел забруднення на концентрації важких металів у воді річки. Хоча загальновідомо, що промислові викиди та сільськогосподарська діяльність є основними джерелами надходження важких металів до поверхневих вод, детальний аналіз їхнього внеску залишається неповним. Існує потреба в більш детальному вивченні кореляцій між різними важкими металами для виявлення спільних джерел та механізмів їх надходження у водні екосистеми. Крім того, відомі дослідження часто не враховують можливі комплексні впливи факторів, що може призводити до неточностей у прогнозах та оцінках екологічного стану водойм.

Мета і завдання дослідження. Дослідження спрямоване на проведення комплексного аналізу сезонних змін концентрацій важких металів, виявлення основних джерел їх надходження та визначення кореляційних зв'язків між вмістом важких металів. Було застосовано поєднання кореляційного аналізу та РСА для визначення варіацій вмісту важких металів та їх зв'язків між собою, в умовах різних сезонних змін для оцінки стану поверхневих вод річки Стир.

Мета дослідження – аналіз вмісту важких металів (Mn, Cr, Cu, Cd, Pb та Zn) у воді річки Стир за допомогою кореляційного та РСА методів для ідентифікації можливих джерел забруднення та визначення мінливості їх концентрацій. Для досягнення мети проводилось визначення концентрацій досліджуваних металів у воді річки з використанням методу оптичної емісійної спектроскопії, а

також аналіз просторової мінливості виявлених показників. Методологічне значення дослідження полягає в поєднанні статистичних методів для обробки набору фактичних даних про вміст ВМ у поверхневих водах.

Для досягнення мети були поставлені завдання, що включали оцінку рівня забруднення річкової води ВМ з урахуванням антропогенного навантаження, зокрема в зоні впливу Рівненської атомної електростанції (РАЕС). Також завдання включали проведення ідентифікації основних джерел забруднення річки ВМ та дослідження сезонної мінливості їх концентрацій. Відповідно завдань, були вивчені динамічні зміни концентрацій ВМ та проведений аналіз факторів, які сприяють накопиченню або зменшенню вмісту ВМ у певні сезони. Реалізація цих завдань передбачала низку проміжних етапів виконання дослідження, включаючи відбір проб води, проведення аналітичних досліджень методом спектроскопії, обробку отриманих даних за допомогою сучасних статистичних методів, зокрема розрахунок середніх значень, стандартних відхилень, коефіцієнтів кореляції та візуалізацію результатів.

Наукові підходи та методика цього дослідження можуть бути поширені і на інші річки.

Об'єкт дослідження. Процеси сезонних змін концентрацій ВМ (Mn, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn) у поверхневих водах річки Стир на ділянці впливу скидів залишкових вод РАЕС.

Предмет дослідження. Варіації концентрацій ВМ (Mn, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn) у воді річки Стир, їх взаємозв'язки, джерела забруднення та сезонна мінливість. Увага акцентується на використанні статистичних методів, таких як кореляційний аналіз та PCA, для ідентифікації основних факторів впливу та визначення джерел забруднення.

Методи і методики проведення дослідження. Відбір проб води проводили на ділянці річки Стир після водного скиду Рівненської атомної електричної станції (рис. 1).

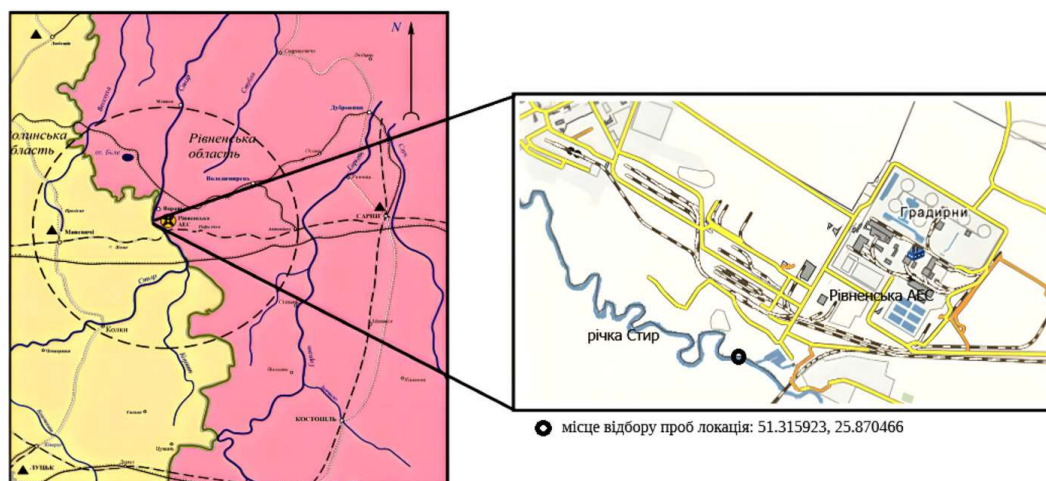


Рис. 1. Схематичне зображення ділянки контролю річки Стир

Статистичний аналіз включав обчислення середніх значень (M), стандартних відхилень (SD) та діапазону ($\min\text{--}\max$) для кожного з металів. Кореляційний аналіз та PCA проводили відповідно рекомендацій [14]. Терміни «сильний», «помірний» і «слабкий», що застосовуються до факторних навантажень, стосуються значень навантаження $> 75\%$, $75\text{--}50\%$ і $50\text{--}30\%$ відповідно. Кореляційний аналіз використовувався для визначення ступеня зв'язку між концентраціями різних металів. Силу лінійного зв'язку між двома змінними встановлювали за коефіцієнтом кореляції Пірсона (r) [15], з наступною градацією: в діапазоні $0,1 \leq r \leq 0,3$ – зв'язок між змінними дуже слабкий або відсутній; r у діапазоні від $0,3$ до $0,5$ або від $-0,3$ до $-0,5$ – середня позитивна або негативна кореляція відповідно; r у діапазоні від $0,5$ до $0,7$ або від $-0,5$ до $-0,7$ – сильна позитивна або негативна кореляція відповідно; r у діапазоні від $0,7$ до $1,0$ або від $-0,7$ до $-1,0$ – сильна позитивна або негативна кореляція відповідно. Для статистичної обробки, кореляційного аналізу та PCA було застосоване програмне забезпечення JASP (Version 0.14.3).

Для одержання інформації про концентрації ВМ використовували аналітичні звіти атестованої лабораторії філії «ВП «Рівненська АЕС»», що були сформовані на підставі проведених вимірювань методом оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (рис. 2) за стандартизованою методикою [13]. Процедура вимірювань передбачала використання аналітичних ліній (нм): Zn (213,857), Cd (226,502), Pb (220,353), Cu (324,754), Mn

(257,610), Cr (267,716). При підготовці зразків води для аналізу, воду фільтрували через мембранні фільтри з порами діаметром 0,45 мкм для видалення частинок завислих речовин.

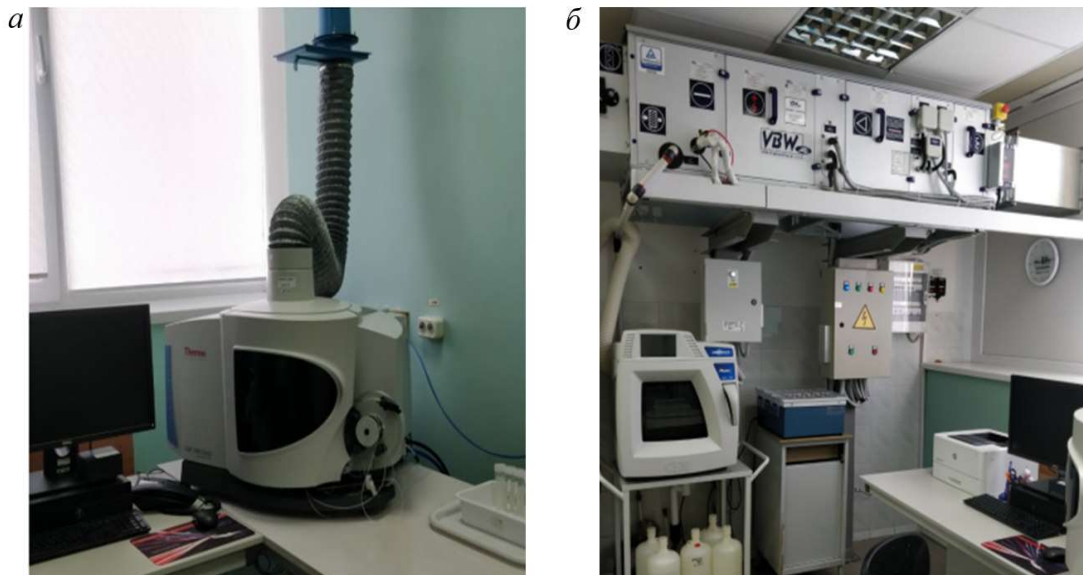


Рис. 2. Атомно-емісійний спектрометр ICAP 7400 Duo
(а – прилад, б – система пробопідготовки)

Результати дослідження. Стир – річка на північному заході України, протікає в межах Львівської, Волинської, Рівненської областей, впадає в р. Прип'ять. Довжина річки становить 494 км; площа басейну – 13100 км², витрата води в гирлі в середньому за рік становить 49,5 м³/с. У верхній течії річка вузька (від 2–3 м до 10–20 м), у середній і нижній – розширюється до 30–50 м [16]. За типологією поверхневих вод, р. Стир є низинною, піщано-суглинистою, у живленні якої беруть участь вапняки та мергельно-крейдові відкладення [17]. Русло р. Стир на ділянці водозабору РАЕС помірно звивисте, завширшки 40–60 м, глибиною в межах 0,8–2,0 м, з невисокими, приблизно 1–3 м берегами. Витрати води річки Стир під час спостережень на гідрологічному посту в зоні водокористування РАЕС змінювались у діапазоні від 10 до 63 м³/с, за середніх показників 27 ± 18 м³/с [18].

Дослідження концентрацій ВМ у воді річки Стир показало різні діапазони для кожного з аналізованих металів (таблиця).

Таблиця

Статистичні параметри концентрацій важких металів у воді
річки Стир (2023 р.)

Елемент	min*, мкг/дм ³	max, мкг/дм ³	M, мкг/дм ³	SD, мкг/дм ³
Zn	2,11	6,55	3,61	1,13
Cd	1,00	1,10	1,02	0,02
Pb	1,00	1,40	1,10	0,05
Cu	5,25	11,50	5,55	1,72
Mn	1,00	12,25	4,11	2,75
Cr	1,00	2,01	1,10	0,25

Примітка: * – нижня межа вимірювання за методикою [13] без попереднього концентрування складає (мкг/дм³): Zn (1,0), Cd (1,0), Pb (1,0), Cu (0,5), Mn (1,0), Cr (1,0).

Концентрація Zn варіювалася від 2,11 мкг/дм³ до 6,55 мкг/дм³, з середнім значенням $M = 3,61$ мкг/дм³ і стандартним відхиленням $SD = 1,13$ мкг/дм³. Серед досліджуваних металів, це вказує на відносно значні коливання вмісту Zn у воді річки. Концентрація Cd мала найменші варіації серед усіх досліджених металів та знаходилась в діапазоні від 1,00 мкг/дм³ до 1,10 мкг/дм³, $M = 1,02$ мкг/дм³ та $SD = 0,02$ мкг/дм³. Такий малий діапазон свідчить про стабільний рівень Cd у воді річки. Концентрація Pb коливалася від 1,00 мкг/дм³ до 1,40 мкг/дм³, із $M = 1,10$ мкг/дм³ та $SD = 0,05$ мкг/дм³, що вказує на дещо більші коливання порівняно з Cd, але все ж таки, серед решти досліджуваних металів вони були незначні. Концентрація Cu мала значно ширший діапазон концентрацій – від 5,25 мкг/дм³ до 11,50 мкг/дм³, із $M = 5,55$ мкг/дм³ та $SD = 1,72$ мкг/дм³. Це вказує на значні коливання вмісту Cu у воді річки. Концентрація Mn мала ще більший діапазон коливань – від 1,00 мкг/дм³ до 12,25 мкг/дм³, з $M = 4,11$ мкг/дм³ та $SD = 2,75$ мкг/дм³. Такий широкий діапазон свідчить про значну мінливість концентрації Mn. Отже, концентрація Cr варіювалася від 1,00 мкг/дм³ до 2,01 мкг/дм³, $M = 1,10$ мкг/дм³ та $SD = 0,25$ мкг/дм³. Це вказує на відносно стабільний, але все ж змінний рівень Cr у воді річки. Таким чином, дослідження виявило, що концентрації ВМ у воді річки Стир можуть значно варіюватися залежно від металу, зокрема найпомітніші коливання були виявлені для Mn, Zn та Cu, а коливання у відносно вузькому діапазоні для Cd.

За результатами проведеного кореляційного аналізу, позитивна кореляція між концентраціями у воді річки Стир відмічається між: Mn

із Pb та Zn; Cu із Cd та Cr; Pb із Zn та Cr; Cr та Cd (рис. 3). Певною мірою, це вказує на те, що їхній вміст має подібні характеристики змін і може мати те саме джерело.

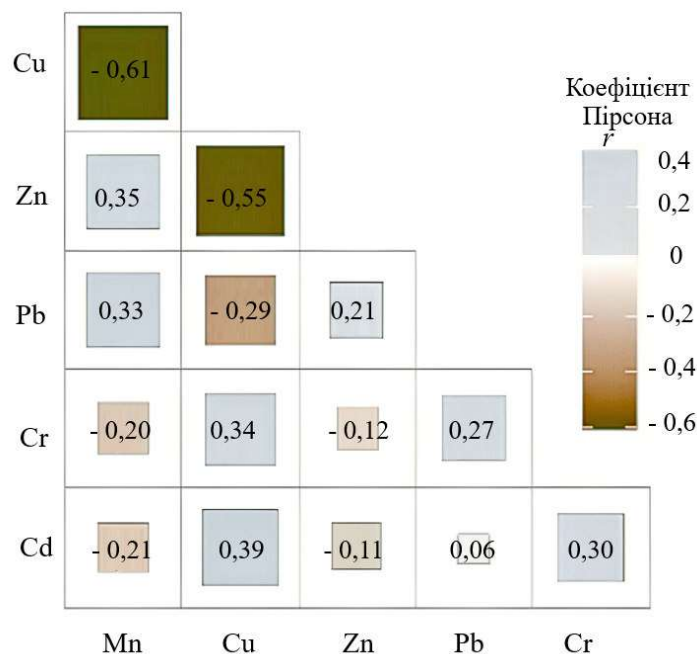


Рис. 3. Кореляційна матриця Пірсона для змін концентрацій ВМ у воді річки Стир

Коефіцієнти кореляції r на рівні середньої тісноти зв'язку спостерігаються для концентрацій Mn з Pb і Zn та становлять 0,33 і 0,35 відповідно, що вказує на те, що Mn, Pb, Zn можуть мати однакову поведінку у водному об'єкті, що обумовлюють процеси формування їх концентрації [19]. Аналогічно, коефіцієнти кореляції r на рівні середньої тісноти зв'язку Cu з Cd і Cr становлять 0,39 і 0,34 відповідно, що також вказує на те, що Cu, Cd, Cr можуть мати однакову поведінку. Негативна кореляція на рівні середньої тісноти зв'язку (r від -0,5 до -0,7) Cu з Mn та Zn свідчить про те, що формування концентрації Cu може бути пов'язане з іншим джерелом, відмінним від джерела походження Mn і Zn.

Результати PCA для ВМ у воді річки Стир показані на рис. 4. Отримані навантаження на головні компоненти для ВМ, свідчить, що два основні компоненти (PC1, PC2) можуть пояснити 65,9%

інформації, яку несуть загальні змінні. Компонент PC1 може пояснити 41,5% загальних змінних, а компонент PC2 може пояснити 24,4%.

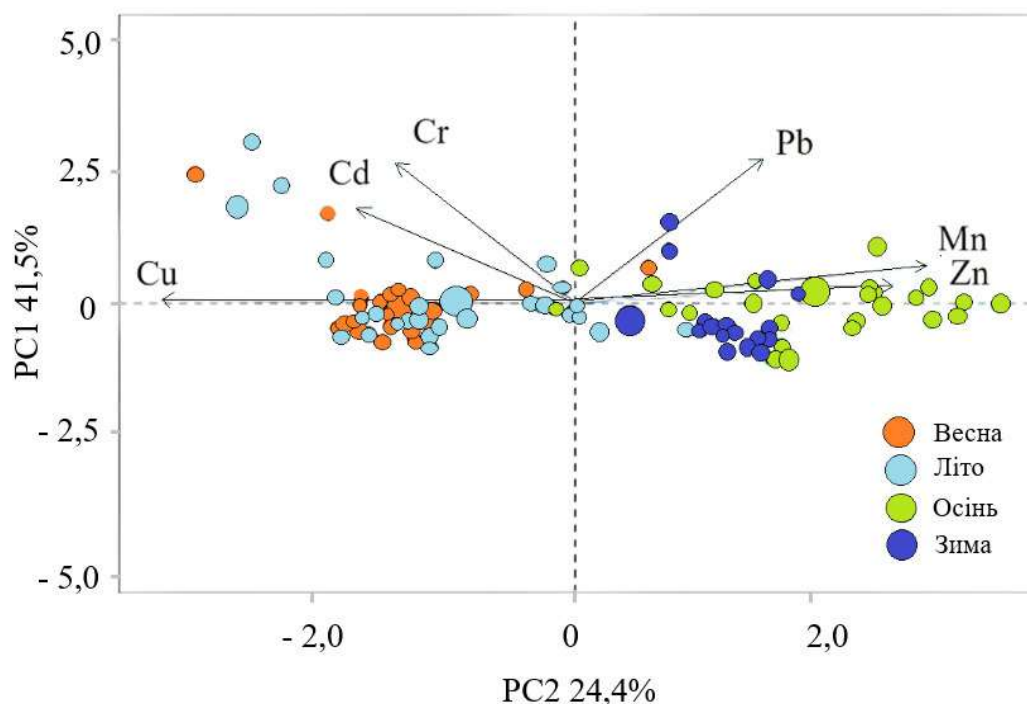


Рис. 4. Графік навантаження головних компонентів за результатами PCA для концентрацій ВМ у воді річки Стир

Розподіл факторних навантажень між концентрацією важких металів у воді річки виявляє два фактори, що визначають зміни концентрацій ВМ (рис. 5). Внесок фактору 1 більше 50% спостерігається для Cd і Mn та від 20 до 50% для Zn і Cr. Внесок фактору 2 більше 50% спостерігається для Cu, Zn, Cr і Pb. Отримані значення навантаження для головних компонентів Cr, Cd Cu на PC1 (фактор 1) становлять 89%, 90% та 35% відповідно. Значення навантаження для головних компонентів Mn, Zn, Pb на PC2 (фактор 2) становлять 83%, 74%, 73% відповідно (рис. 6). Таким чином, головний компонент PC1 має сильне позитивне навантаження на Cr і Cd помірне навантаження на Cu (рис. 4, 6).

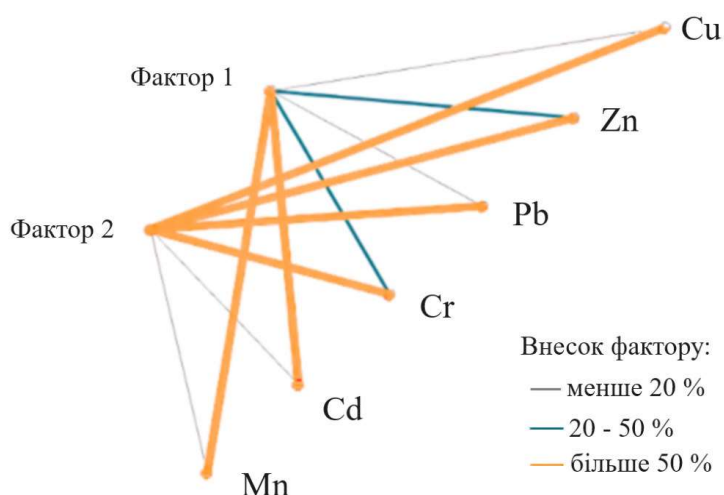


Рис. 5. Розподіл факторних навантажень між концентраціями ВМ у воді річки Стир

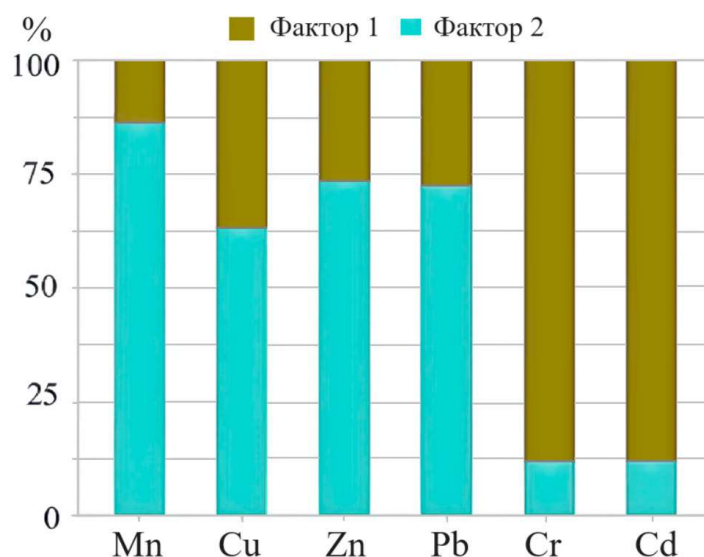


Рис. 6. Внесок факторів на головні компоненти PC1, PC2 для концентрацій ВМ у воді річки Стир

Обговорення отриманих результатів. Відомо, що основними спільними джерелами надходження ВМ у воду річки є промислові скиди та сільське господарство [20]. За результатами нашого дослідження, ВМ можуть бути поділені на дві групи: 1) Cu, Cd, Cr; 2) Mn, Pb, Zn. При цьому можна розглядати диференціацію за шляхами надходження на основі їх поведінки, зокрема гідрохімічних процесів та специфічних джерел забруднення. Важкі метали Cu, Cd, Cr, що відокремлені у PC1 (рис. 4) можуть мати різні джерела забруднення,

але часто вони потрапляють у навколишнє середовище через промислові скиди і сільськогосподарську діяльність. Важкі метали Mn, Pb, Zn, що відокремлені у РС2 (рис. 4) переважно потрапляють у поверхневі води також через промислові скиди. Результати PCA щодо диференціації груп металів співпадають з позитивними кореляціями ВМ, виявленими за коефіцієнтами Пірсона (рис. 3). Поєднуючи результати кореляційного аналізу та PCA, отримані в досліджуваній моделі можна припустити про наявність двох джерел надходження відповідних груп металів.

Виявлені навантаження PCA для важких металів у воді річки Стир за порами року (рис. 4) дозволяють оцінити сезонну мінливість концентрації ВМ. Високі концентрації Mn, Zn спостерігаються в зимовий період, що видно по синіх точках, які сконцентровані ближче до правої сторони графіка відносно векторів Mn, Zn (рис. 3). Взимку, коли температура води значно знижується, може відбуватися зниження водообміну та концентрація речовин може збільшуватися через меншу активність річкового стоку, що може призвести до збільшення концентрації деяких металів. Також можливе накопичення Mn, Zn у поверхневій воді, оскільки взимку менше опадів і змиву забруднювачів з ґрунту [21]. Високі концентрації Cu спостерігаються у весняний та літній періоди, що видно по помаранчевих і блакитних точках, які сконцентровані ближче до лівої частини графіка відносно вектору Cu (рис. 4). Високі концентрації Cu навесні та влітку можуть бути обумовлені активізацією сільськогосподарських робіт, використанням мідних пестицидів та добрив, які потрапляють у водні системи через поверхневий стік [22]. Крім того, підвищена температура води, що притаманна для літнього періоду може збільшувати розчинність Cu та сприяти більшій її мобілізації з донних відкладень [23]. Для концентрації Cr, Pb та Cd не властиві значні варіації (табл. 1), однак деяке збільшення концентрації Cr та Pb відмічаються восени, а Cd весною. Осіннє збільшення концентрації Cr та Pb може бути пов'язане з розкладанням органічної речовини, яка може вивільняти ці метали у воду [24]. Крім того, інтенсивні дощі цього сезону можуть змивати з поверхні землі забруднення, які містять різні елементи, в тому числі ВМ [25]. Весною, після танення снігу та льоду, у воду можуть потрапляти накопичені за зиму забруднення, включаючи Cd, який вивільняється внаслідок поверхневого стоку [26]. Більш того,

весною активізуються ґрунтові процеси, які можуть сприяти мобілізації Cd у воду [27].

Таким чином, результати дослідження виявили специфіку надходження ВМ у воду річки Стир. РСА дозволив розділити метали на дві групи залежно від джерел і особливостей їхнього розподілу. До першої групи увійшли Cu, Cd та Cr, які можуть бути пов'язані з комбінованим впливом промислових викидів і сільськогосподарських процесів, тоді як до другої – Mn, Pb та Zn, що характеризуються переважно промисловим походженням. Сезонний характер зміни концентрацій також продемонстрував різні моделі поведінки металів: взимку зростання концентрацій Mn і Zn було зумовлено можливим зменшенням водообміну, а весняно-літній період відзначився збільшенням Cu, що можна пов'язати з активізацією сільськогосподарських робіт на фоні змін гідрологічних та активізації гідробіологічних процесів. Поєднання кореляційного аналізу та РСА підтвердило існування різних джерел забруднення для виділених груп металів та надало цілісне розуміння їх сезонної динаміки у воді річки Стир.

Висновки. Результати дослідження варіацій вмісту ВМ у воді річки Стир показали коливання концентрацій досліджених елементів. Концентрації Mn, Zn та Cu виявились найбільш мінливими, що вказує на значний вплив зовнішніх чинників та можливу зміну джерел забруднення протягом року. Найстабільніші концентрації спостерігалися для Cd, що свідчить про постійне джерело надходження або стабільні умови формування його концентрацій. Кореляційний аналіз показав середню позитивну кореляцію між концентраціями Mn, Pb і Zn, а також між Cu, Cd і Cr, що свідчить про схожість у джерелах надходження цих металів до річки. Негативна кореляція між Cu із Zn та Mn вказує на можливість різних джерел забруднення для цих металів. РСА підтвердив ці висновки, виокремивши дві групи металів, що мають схожі характеристики вмісту. Дослідження сезонної мінливості показали, що концентрації Mn і Zn були вищими в зимовий період, що може бути обумовлено зменшенням водообміну та збільшенням концентрації речовин через меншу активність річкового стоку. Високі концентрації Cu спостерігалися навесні та влітку, що може бути пов'язано з використанням мідних пестицидів та добрив під час сільськогосподарських робіт. Невеликі сезонні варіації

спостерігалися для Cr і Pb восени, а також для Cd навесні, що може бути пов'язано з розкладанням органічної речовини та поверхневим стоком.

1. Kuznietsov P. M., Biedunkova O. O. Multivariate regression studies for the investigation of the COD, BOD, and TOC concentrations in the water of the Styr River within the zone of influence of the power plant discharge. *Water Practice and Technology*. 2024. Vol. 19(4). P. 1412–1426. 2. Бєдункова О. О., Кузнєцов П. М. Факторний аналіз динаміки азотних речовин води річки Стир у зоні впливу Рівненської АЕС. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Сільськогосподарські науки*. 2023. Вип. 1(101). С. 3–17. 3. Varol M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 195. P. 355–364. 4. Jin Y., Zhou Q., Wang X. et al. Heavy Metals in the Mainstream Water of the Yangtze River Downstream: Distribution, Sources and Health Risk Assessment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022. Vol. 19. 5. Gomes D. F., Pinto T. J., Raymundo L. B. et al. Ecological risk assessment for metals in sediment and waters from the Brazilian Amazon region. *Chemosphere*. 2023. Vol. 345. P. 140413. 6. Kizilova N., Rychak N., Chebukin D., Lukienko M. Ecological assessment of surface water quality in a rainless period under the conditions of urban water collection. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, Series "Geology. Geography. Ecology"*. 2021. № 54. S. 289–305. 7. Бєдункова О. Факторний аналіз формування токсичності донних відкладів річок Рівненської області. *Вісник Львівського університету. Сер. Біологічна*. 2016. Вип. 71. С. 146–156. 8. Бєдункова О. О. Оцінка вибіркості накопичення важких металів у компонентах водної екосистеми за коефіцієнтом дискримінації. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Сільськогосподарські науки*. 2013. Вип. 1(61). С. 100–106. 9. Бєдункова О. О., Петрук А. М. Оцінка стану водних екосистем за коефіцієнтами накопичення та акумуляції токсичних речовин. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Сільськогосподарські науки*. 2012. Вип. 2(58). С. 60–68. 10. Скиба О. І., Грубінко В. В., Федонюк Л. Я. Запобігання забрудненню гідроекосистем важкими металами як одна з форм реалізації цілей сталого розвитку в Україні. *Теоретична Екологія*. 2018. № 5. С. 101–105. 11. Захарова М. В., Яров Я. С. Залежності між гідрохімічними показниками води у річці Барабой з використанням кореляційного аналізу. *Вісник Одеського державного екологічного університету*. 2012. № 13. С. 165–170. 12. Боруцька Ю., Сахнюк І., Телегуз О. та ін. Гідрогеохімічний аналіз басейну р. Стрий (екологічний аспект).

Геологія і геохімія горючих копалин. 2015. Вип. 1–2. С. 108–117. **13.** ДСТУ EN ISO 11885:2019. Якість води. Визначення вибраних елементів методом оптичної емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES). URL: <https://online.budstandart.com/> (дата звернення: 15.11.2024). **14.** Liu C. W., Lin K. H., Kuo Y. M. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *Science of The Total Environment*. 2003. Vol. 313(1–3). С. 77–89. **15.** Pearson K. On a New Method of Determining Correlation Between a Measured Character A, and a Character B. *Biometrika*. 1909. Vol. 7(1/2). Р. 96–105. **16.** Кузнєцов П. М., Бєдункова О. О. Дослідження впливу водокористування електростанції на гідрологічний режим річки (на прикладі річки Стир). *Слобожанський науковий вісник. Сер. Природничі науки*. 2024. Вип. 1. С. 69–76. **17.** Kuznietsov P. M., Biedunkova O. O. Study of temperature impact of discharges and balance of biogenic elements in the water of the Styr river in the impact zone of the Rivne NPP. *Ядерна енергетика та довкілля*. 2023. Вип. № 3 (28). С. 49–58. **18.** Кузнєцов П. М., Бєдункова О. О. Ідентифікація та просторово-часові зміни показників вмісту органічних речовин в поверхневих водах р. Стир. *Таврійський науковий вісник. Сер. Сільськогосподарські науки*. 2024. Вип. 135(2). С. 249–256. **19.** Elbaz-Poulichet F. et al. Biogeochemistry of trace metals in a river-wetland-lake system (Balaton Region, Hungary). *Aquat Geochem*. 1996. № 2. Р. 379–402. **20.** Bhuiyan M. A. H. et al. Source apportionment and pollution evaluation of heavy metals in water and sediments of Buriganga River, Bangladesh. *Environ. Monit. Assess*. 2015. Vol. 187. С. 4075. **21.** Oberts G. L., Marsalek J., Viklander M. Review of Water Quality Impacts of Winter Operation of Urban Drainage. *Water Quality Research Journal*, 2000, 35(4). Р. 781–808. **22.** Karadede-Akin H., Ünlü E. Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey. *Environ. Monit. Assess*. 2007. Vol. 131. Р. 323–337. **23.** Senze M., Kowalska-Góralaska M., Czyż K., Wondolowska-Grabowska A. Release of Selected Metals (Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Zn) from River Bottom Sediments: An Experimental Study. *Limnological Review*. 2023. Vol. 23(2). Р. 50–69. **24.** Kucuksezgin F., Uluturhan E., Batki H. Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environ. Monit. Assess*. 2008. Vol. 141. Р. 213–225. **25.** Landre A. L., Watmough S. A., Dillon P. J. The effects of dissolved organic carbon, acidity and seasonality on metal geochemistry within a forested catchment on the Precambrian Shield, central Ontario, Canada. *Biogeochemistry*. 2009. Vol. 93. Р. 271. **26.** Hur S. D. et al. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. *Atmospheric Environment*. 2007. Vol. 41(38). Р. 8567–8578. **27.** Mahar A. et al. Promising Technologies for Cd-Contaminated Soils: Drawbacks and Possibilities. *Environment, Climate, Plant and Vegetation Growth* / Fahad S. et al. Springer, Cham. 2020.

REFERENCES:

1. Kuznietsov P. M., Biedunkova O. O. Multivariate regression studies for the investigation of the COD, BOD, and TOC concentrations in the water of the Styr River within the zone of influence of the power plant discharge. *Water Practice and Technology*. 2024. Vol. 19(4). P. 1412–1426.
2. Biedunkova O. O., Kuznietsov P. M. Faktornyi analiz dynamiky azotnykh rehovyn vody richky Styr u zoni vplyvu Rivnenskoï AES. *Visnyk Natsionalnoho universytetu vodnoho hospodarstva ta pryrodokorystuvannia. Silskohospodarski nauky*. 2023. Vyp. 1(101). S. 3–17.
3. Varol M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 195. P. 355–364.
4. Jin Y., Zhou Q., Wang X. et al. Heavy Metals in the Mainstream Water of the Yangtze River Downstream: Distribution, Sources and Health Risk Assessment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022. Vol. 19.
5. Gomes D. F., Pinto T. J., Raymundo L. B. et al. Ecological risk assessment for metals in sediment and waters from the Brazilian Amazon region. *Chemosphere*. 2023. Vol. 345. P. 140413.
6. Kizilova N., Rychak N., Chebukin D., Lukienko M. Ecological assessment of surface water quality in a rainless period under the conditions of urban water collection. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, Series "Geology. Geography. Ecology"*. 2021. № 54. S. 289–305.
7. Biedunkova O. Faktornyi analiz formuvannia toksychnosti donnykh vidkladiv richok Rivnenskoï oblasti. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Ser. Biologichna*. 2016. Vyp. 71. S. 146–156.
8. Biedunkova O. O. Otsinka vybirkovosti nakoplychennia vazhkykh metaliv u komponentakh vodnoi ekosystemy za koefitsientom dyskryminatsii. *Visnyk Natsionalnoho universytetu vodnoho hospodarstva ta pryrodokorystuvannia. Silskohospodarski nauky*. 2013. Vyp. 1(61). S. 100–106.
9. Biedunkova O. O., Petruk A. M. Otsinka stanu vodnykh ekosystem za koefitsientamy nakoplychennia ta akumulatsii toksychnykh rehovyn. *Visnyk Natsionalnoho universytetu vodnoho hospodarstva ta pryrodokorystuvannia. Silskohospodarski nauky*. 2012. Vyp. 2(58). S. 60–68.
10. Skyba O. I., Hrubinko V. V., Fedoniuk L. Ya. Zapobihannia zabrudnenniu hidroekosystem vazhkymy metalamy yak odna z form realizatsii tsilei staloho rozvytku v Ukraini. *Teoretychna Ekologiya*. 2018. № 5. S. 101–105.
11. Zakharova M. V., Yarov Ya. S. Zalezhnosti mizh hidrokhimichnymy pokaznykamy vody u richtsi Baraboi z vykorystanniam koreliatsiinoho analizu. *Visnyk Odeskoho derzhavnoho ekologichnoho universytetu*. 2012. № 13. S. 165–170.
12. Borutska Yu., Sakhniuk I., Telehuz O. ta in. Hidroekokhimichniy analiz baseinu r. Stryi (ekologichniy aspekt). *Ekologiya i ekokhimiia horiuchykh kopalyn*. 2015. Vyp. 1–2. S. 108–117.
13. DSTU EN ISO 11885:2019. Yakist vody. Vyznachennia vybranykh elementiv metodom optychnoi emisiinoi spektrometrii z induktyvno zviazanoi plazmoi (ICP-OES). URL:

<https://online.budstandart.com/> (data zvernennia: 15.11.2024). **14.** Liu C. W., Lin K. H., Kuo Y. M. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *Science of The Total Environment*. 2003. Vol. 313(1–3). C. 77–89. **15.** Pearson K. On a New Method of Determining Correlation Between a Measured Character A, and a Character B. *Biometrika*. 1909. Vol. 7(1/2). P. 96–105. **16.** Kuznietsov P. M., Biedunkova O. O. Doslidzhennia vplyvu vodokorystuvannia elektrostantsii na hidrolohichniy rezhym richky (na prykladi richky Styr). *Slobozhanskyi naukovyi visnyk. Ser. Pryrodnychi nauky*. 2024. Vyp. 1. S. 69–76. **17.** Kuznietsov P. M., Biedunkova O. O. Study of temperature impact of discharges and balance of biogenic elements in the water of the Styr river in the impact zone of the Rivne NPP. *Yaderna enerhetyka ta dovykillia*. 2023. Vyp. № 3 (28). S. 49–58. **18.** Kuznietsov P. M., Biedunkova O. O. Identyfikatsiia ta prostorovo-chasovi zminy pokaznykiv vmistu orhanichnykh rehovyn v poverkhnevyykh vodakh r. Styr. *Tavriyskyi naukovyi visnyk. Ser. Silskohospodarski nauky*. 2024. Vyp. 135(2). S. 249–256. **19.** Elbaz-Poulichet F. et al. Biogeochemistry of trace metals in a river-wetland-lake system (Balaton Region, Hungary). *Aquat Geochem*. 1996. № 2. P. 379–402. **20.** Bhuiyan M. A. H. et al. Source apportionment and pollution evaluation of heavy metals in water and sediments of Buriganga River, Bangladesh. *Environ. Monit. Assess*. 2015. Vol. 187. C. 4075. **21.** Oberts G. L., Marsalek J., Viklander M. Review of Water Quality Impacts of Winter Operation of Urban Drainage. *Water Quality Research Journal*, 2000, 35(4). P. 781–808. **22.** Karadede-Akin H., Ünlü E. Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey. *Environ. Monit. Assess*. 2007. Vol. 131. P. 323–337. **23.** Senze M., Kowalska-Górska M., Czyż K., Wondolowska-Grabowska A. Release of Selected Metals (Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Zn) from River Bottom Sediments: An Experimental Study. *Limnological Review*. 2023. Vol. 23(2). P. 50–69. **24.** Kucuksezgin F., Uluturhan E., Batki H. Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environ. Monit. Assess*. 2008. Vol. 141. P. 213–225. **25.** Landre A. L., Watmough S. A., Dillon P. J. The effects of dissolved organic carbon, acidity and seasonality on metal geochemistry within a forested catchment on the Precambrian Shield, central Ontario, Canada. *Biogeochemistry*. 2009. Vol. 93. P. 271. **26.** Hur S. D. et al. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. *Atmospheric Environment*. 2007. Vol. 41(38). P. 8567–8578. **27.** Mahar A. et al. Promising Technologies for Cd-Contaminated Soils: Drawbacks and Possibilities. *Environment, Climate, Plant and Vegetation Growth* / Fahad S. et al. Springer, Cham. 2020.

**Biedunkova O. O., Doctor of Biological Sciences, Professor,
Kuznietsov P. M., Post-graduate Student** (National University of Water
and Environmental Engineering, Rivne)

APPLICATION OF STATISTICAL METHODS TO THE STUDY OF VARIATIONS IN HEAVY METAL CONCENTRATIONS IN THE SURFACE WATER

Pollution of aquatic ecosystems with heavy metals is one of the key environmental problems, as these elements have a toxic effect on aquatic organisms and can accumulate in food chains, negatively affecting human health. The purpose of the presented research was to analyse the content of heavy metals (Mn, Cr, Cu, Cd, Pb and Zn) in the water of the Styr River using multivariate statistical methods to identify possible sources of pollution and determine the variability of their concentrations. The Styr River is subject to anthropogenic load, including the river section in the area of influence of the Rivne Nuclear Power Plant. The study was carried out on the content of heavy metals in the water of the Styr River during 2023. Data on the concentration of heavy metals were obtained on the basis of an analytical standardised method of optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma. Statistical analysis of variations in the content of heavy metals in the water of the Styr River revealed fluctuations in the concentrations of elements, in particular Mn, Zn and Cu, indicating the influence of external factors and changes in pollution sources during the year. Cd concentrations were the most stable, indicating a constant source of pollution. The correlation analysis showed an average positive correlation between Mn, Pb and Zn, as well as between Cu, Cd and Cr, indicating common sources of pollution. The principal component analysis confirmed these findings by identifying two groups of metals with similar characteristics. Seasonal fluctuations in concentrations showed that Mn and Zn were higher in winter, and Cu in spring and summer.

This study is important for understanding the sources of heavy metals and their behaviour in aquatic ecosystems, which is an urgent problem for environmental protection and public health.

Keywords: heavy metals; the Styr river; optical emission spectroscopy; correlation analysis; principal component analysis.